



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 20 112 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 20 112.5  
⑳ Anmeldetag: 6. 5. 98  
㉑ Offenlegungstag: 11. 11. 99

㉒ Int. Cl. 5:  
**C 09 C 1/00**  
C 09 C 3/00  
C 09 C 1/62  
C 09 C 1/36  
C 09 C 1/30  
C 09 C 1/40  
C 09 D 17/00  
C 09 D 5/38  
C 09 D 11/02  
C 09 D 13/00

DE 198 20 112 A 1

⑦① Anmelder:  
Eckart-Werke Standard Bronzepulver-Werke Carl  
Eckart GmbH & Co, 90763 Fürth, DE  
  
⑦② Vertreter:  
LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH, 90409  
Nürnberg

⑦③ Erfinder:  
Kiehl, Alfried, Dr., 91220 Schnaittach, DE; Greiwe,  
Klaus, Dr., 91207 Lauf, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 39 30 687 A1  
WO 97 12 942 A1

Anlage 07  
zum Schriftsatz  
vom 02. Oktober 2007

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Mit reaktiven Orientierungshilfsmitteln beschichtete Effektpigmente

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment, bei dem das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Effektpigments angegeben.

DE 198 20 112 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente, deren Oberfläche mit Orientierungshilfsmitteln modifiziert ist.

In der Literatur (EP 0 634 459 A2) ist die Beschichtung von Perlglanzpigmenten mit Alkylsilanen zur Verbesserung der Orientierung der Pigmente im umgebenden Medium (Lack, Gießharz, etc.) beschrieben. Das dort angewandte Modifizierungsverfahren steuert das Benetzungsverhalten der Perlglanzpigmente durch das Einbringen von hydrophobierenden Alkylsilanen und führt zu einem leafing-Verhalten, wie es auch bei Metalleffektpigmenten bekannt ist.

Durch das Aufbringen von Stearinsäure auf der Pigmento Oberfläche können Aluminiumpigmente ebenfalls stark hydrophobiert werden, was dann zu einer schlechteren Benetzung der Pigmente durch die einzelnen Komponenten des Lacks führt. Die Pigmente reichern sich dann an den Grenzflächen (bzw. der Oberfläche) des flüssigen Lackfilms an. Da dies nach der Aushärtung des Lackfilms zu Beschichtungen mit hoher Brillanz führt, spricht man hier von einem guten Orientierungsverhalten der Pigmente ("leafing Effekt"). Die an der Oberfläche orientierten Aluminiumpigmente sind aber nicht besonders bewitterungsbeständig, da sie nicht im Lackfilm eingeschlossen sind und so vor Korrosion geschützt sind. In Automobil-Metallic-Lacken, die besonders hohen Bewitterungsstabilitäten genügen müssen, werden daher nur

non-leafing (gut benetzbare) Aluminiumpigmente eingesetzt.

Lacke im Automobilbereich weisen einen Schichtaufbau auf, der bei Metalllackierungen in der Regel aus fünf Schichten besteht. Auf dem metallischen Substrat befindet sich eine Phosphatschicht, gefolgt von einer kathodischen Tauchlackierung (KTL), einer Füllerschicht (Ausgleich von Unebenheiten, etc.), dem Basislack und schließlich dem Klarlack. Die eigentliche effektgebende Schicht ist der Basislack, der in der Regel eine Mischung von Metallpigmenten und Perlglanzpigmenten enthält und heute bereits in vielen Fällen als Wasserlack eingestellt wird. Der Klarlack dient zum Schutz des Basislackes und zum "Glätten" der Oberfläche.

Eine wichtige Prüfung der Beständigkeit von Metalllackierungen ist der sogenannte Schwitzwassertest. Hierbei wird die komplette Beschichtung einer Kondenswasserprüfkammer ausgesetzt (DIN 50 017) und anschließend auf ihre mechanische Festigkeit und Optik geprüft. Im idealen Fall dürfen sich die Eigenschaften der Beschichtung vor und nach dem Test nicht verändern. Im ungünstigeren Fall kommt es zu einem Haftungsverlust zwischen Basislack und Klarlack oder zu einem Haftungsverlust zwischen den Effektpigmenten und dem Basislack. Erkennbar sind solche Veränderungen in der Gitterschnittprüfung oder dem Steinschlagtest. Bei negativem Testergebnis kommt es zur teilweisen Ablösung des Klarlacks vom Basislack oder sogar zum völligen Auseinanderbrechen der Basislacksschicht. Darüber hinaus sind unter Umständen auch optische Veränderungen durch die Einwirkung von Wasserdampf auf die Beschichtung zu beobachten (Vergrauung, Quellung, etc.).

Ein Nachteil der Beschichtung von Effektpigmenten mit hydrophobierenden Alkylsilanen (z. B. EP 0 634 459 A2) sind die schwachen Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment/Bindemittel (von der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken).

Aufgrund dieser schwachen Bindungskräfte werden die Pigmente insbesondere in wässrigen Lacksystemen unvollständig benetzt, was zu einer schlechten Einbindung der Pigmente in die Beschichtung führt. Dadurch wird sowohl die Haftung der Pigmente in der Basislacksschicht als auch die Haftung zwischen Basislack und Klarlack verschlechtert. Diese schlechtere Haftung führt dann zu schlechteren Ergebnissen im Schwitzwassertest.

Durch die Diffusion von Wasserdampf durch den Klarlack hindurch in den Basislack wird die Adhäsion zwischen beiden Schichten im Schwitzwassertest stark beeinträchtigt, falls es zur Kondensation von Wasser zwischen Basislack und Klarlack kommt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die beschichteten Pigmente nicht oder nur schlecht durch die Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks (organisches Lösungsmittel und/oder Wasser) benetzbar sind, weil die Pigmente sich dann an der Oberfläche des Basislackes befinden und direkten Kontakt zum Klarlack haben. In diesem Fall führt die verringerte Kondenswasserbeständigkeit unter Umständen zum völligen Auseinanderbrechen der Lackschichten bei der Einwirkung von Scherkräften (Gitterschnitt, Steinschlagtest, etc.).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Effektpigmente bereitzustellen, die einerseits leicht vom Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks benetzt werden und sich gut im flüssigen Lackfilm orientieren können und andererseits mit der umgebenden Bindemittelmatrix einen innigen Verbund eingehen und daher die vorstehend beschriebenen anwendungstechnischen Nachteile nicht zeigen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Ausgangspigment eine Schicht aus wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.

Mindestens eine nach außen, d. h. zum Bindemittel gerichtete funktionelle Gruppe des erfindungsgemäßen Effektpigments kann dabei mit dem Bindemittel chemisch in einer Art Vernetzungsreaktion reagieren. Aufgrund der resultierenden starken kovalenten Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment/Bindemittel kann Wasserdampf in der fertigen Beschichtung nur noch schwer in die pigmentierte Bindemittelmatrix eindiffundieren. Durch die starke Belegung der Pigmente mit dem Bindemittel des Basislackes, die durch die relativ gute Benetzbarkeit der mit dem reaktiven Orientierungsmittel beschichteten Metallpigmente verursacht wird, kann es nicht zur Kondensation und damit Einlagerung von Wasser zwischen Klarlack und Basislack kommen. Deshalb sind selbst mit Lösungsmittel (z. B. Wasser) gequollene Beschichtungen sehr scherestabil und schlagfest. Ein derart behandeltes Effektpigment ist demnach ein "chemischer Bestandteil" des umgebenden Mediums geworden.

Bei den erfindungsgemäßen Effektpigmenten handelt es sich entweder um Metallpigmente wie Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Goldbronze-, Titan-(EP 0 796 688), Zirkonium-, Zinn-, Eisen-(EP 0 673 980), und Stahlpigmente oder um Pigmente aus Legierungen der oben erwähnten Metalle. Weiterhin können die Effektpigmente aus plättchenförmigem Glas,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  (EP 0 803 550 A2),  $TiO_2$ , oder Glimmer bestehen. Auch Mehrschichtpigmente (DE 44 05 492 A1, EP 0 708 154; DE 196 18 569) oder Perlglanzpigmente oder Mischungen hiervon können erfindungsgemäß beschichtet werden. Die Pigmente können eine Beschichtung aus Metalloxiden wie  $SiO_2$  (z. B. U.S. 2 885 366, U.S. 3.954.496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155),  $TiO_2$  (z. B.: 0 338 428),  $Al_2O_3$  (z. B. DE 195 20 312, EP 0 560 144) und

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (z. B.: EP 0 033 457, EP 0 806 457) oder organischen Polymeren wie Acrylat, Methacrylat usw. (z. B.: DE 40 30 727, EP 0 416 369) tragen. Die Teilchengröße liegt zwischen 1 und 200 µm.

Die beschriebenen Anforderungen an ein Orientierungshilfsmittel erfüllt erfindungsgemäß ein Haftvermittler, der zwei oder mehr funktionelle Gruppen trägt. Eine Gruppe des Haftvermittlers reagiert mit der gegebenenfalls mit Oxiden belegten Oberfläche des Effektpigmentes. Hier kommen Alkoxysilylgruppen (z. B. Methoxy-, Ethoxysilane), Halogensilane (z. B. Chlor-) oder saure Gruppen von Phosphorsäureestern- bzw. Phosphonsäuren und Phosphonsäureestern in Betracht. Über einen mehr oder weniger langen Spacer sind die beschriebenen Gruppen mit einer zweiten, lackfreundlichen Gruppe verknüpft. Bei diesem Spacer handelt es sich um unreaktive Alkylketten, Siloxane, Polyether, Thioether oder Urethane bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen der allgemeinen Formel  $(C, Si)_n H_m (N, O, S)_x$  mit  $n = 1-50$ ,  $m = 2-100$  und  $x = 0-50$ . Bei der lackfreundlichen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um Acrylate, Methacrylate, Vinylverbindungen, Amino- oder Cyanogruppen, Isocyanate, Epoxy-, Carboxy- oder Hydroxygruppen. Diese Gruppen reagieren beim Einbrennen bzw. Aushärten der Beschichtung mit dem umgebenden Medium chemisch in einer Vernetzungsreaktion nach den bekannten chemischen Reaktionsmechanismen.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente werden hergestellt durch Rühren und Erwärmen der Ausgangspigmente in einem organischen Lösungsmittel, Versetzen mit einer Lösung einer Base in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, Zugabe des Oberflächenmodifizierungsmittels, Abkühlen nach 15 min bis 24 Stunden Reaktionszeit und Absaugen. Der erhaltene Filterkuchen kann bei ca. 60°–130°C im Vakuum getrocknet werden.

Überflächenmodifizierungsmittel auf Silanbasis sind beispielsweise in DE 40 11 044 C2 beschrieben. Oberflächenmodifizierungsmittel auf Phosphorsäurebasis sind u. a. als Lubrizol® 2061 und 2063 von der Firma LUBRIZOL (Fa. Langer & Co.) erhältlich.

Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann auch durch chemische Reaktion aus geeigneten Ausgangsstoffen direkt auf dem Pigment erzeugt werden. In diesem Fall werden die Effektpigmente ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel gerührt und erwärmt. Dann werden sie mit der Lösung einer Base versetzt. Für die mit Wasser reagierenden Metalleffektpigmente werden vorzugsweise organische Amine, für die mineralischen Effektpigmente überwiegend mineralische Basen eingesetzt. Anschließend wird ein Haftvermittler zugeben, der mit den Effektpigmenten chemisch reagiert und fest auf der Pigmentoberfläche angebunden wird. Über eine weitere funktionelle Gruppe wird dieser Haftvermittler anschließend gegebenenfalls in Gegenwart eines Initiators (Radikalbildner, Säuren, Basen, etc.) mit einem Vernetzer umgesetzt, wobei jedoch nur ein Teil der funktionellen Gruppen des Vernetzers mit dem Haftvermittler abreagiert und ein anderer Teil frei, d. h. weiter reaktionsfähig bleibt. Nach ca. 1–6 h Reaktionszeit wird die Pigmentsuspension abgekühlt und abgesaugt. Der so erhaltene Filterkuchen kann bei 60°–130°C im Vakuum getrocknet werden.

Die Reaktion kann auch in einem Lösemittel durchgeführt werden, in dem die beschichteten Effektpigmente später angestrichen werden und zum Einsatz gelangen. Ein Trocknungsschritt wird dadurch überflüssig. Als spezielle Beispiele für Haftvermittler können beispielsweise vernetzbare organofunktionelle Silane aufgeführt werden, die sich nach der Hydrolyse mit ihren reaktiven Si-OH-Einheiten auf der (teilweise oxidischen) Oberfläche der Effektpigmente verankern. Die potentiell vernetzbaren organischen Gruppen können später mit den Lackbindemitteln abreagieren. Beispiele für vernetzbare organofunktionelle Silane sind:

Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, N-Ethylamino-N-propyldimethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethylchlorosilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorosilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorosilan, Phenylvinyl-diethoxysilan, Phenylallyldichlorosilan, 3-Isocyanatopropoxytriethoxysilan, Methacryloxypropenyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 1, 2-Epoxy-4-(ethyltriethoxysilyl)-cyclohexan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxy)silan. Besonders bevorzugt ist 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Diese und weitere Silane sind kommerziell z. B. bei ABCR GmbH & Co., D-76151 Karlsruhe, oder der Firma Sivent Chemie GmbH, D-40468 Düsseldorf, erhältlich.

Auch Vinylphosphonsäure bzw. Vinylphosphonsäurediethylester können als Haftvermittler hier aufgeführt werden (Hersteller: Hoechst AG, Frankfurt am Main).

Werden Acrylat-/Methacrylatsilane als Haftvermittler eingesetzt, können folgende mehrfach funktionellen Acrylate bzw. Methacrylate als Vernetzer eingesetzt werden:

bzw. Methacrylate als Vernetzer eingesetzt werden:  
 Tetraethylenglycoldiacrylat (TTEGDA), Triethylenglycoldiacrylat (TIEGDA), Polyethylenglycol-400-diacrylat (PEG400DA), 2,2'-Bis(4-acryloxyethoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TRGDMA), Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), 1,3-Butandioldimethacrylat (1,3-BDDMA), 1,4-Butandioldimethacrylat (1,4-BDDMA), 1,6-Hexandioldimethacrylat (1,6-HDMA), 1,12-Dodecandioldimethacrylat (1,12-DDDMA), Neopentylglycoldimethacrylat (NPGDMA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 1,6-Hexandioldiacrylat (1,6-HDDA). Besonders bevorzugt ist Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

Bei der Verwendung von Epoxysilanen als Haftvermittler können beispielsweise folgende mehrfach funktionellen Amine als Vernetzer eingesetzt werden: 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethan, Ethylendiamin, Triethylentetramin, meta-Xylylendiamin, N-Aminoethylpiperazin, 2-Methyl-1,5-pentamethyldiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, Iso-phorondiamin.

Werden Aminosilane als Haftvermittler eingesetzt, so können z. B. folgende mehrfach funktionelle Epoxyverbindungen als Vernetzer verwendet werden: 1,4-Butandiol diglycidylether, Glycerin triglycidether, Neopentylglykoldiglycidylether, Pentaerythritpolyglycidether, 1,6-Hexandiol diglycidether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Trimethylolpropan triglycidether.

Die genannten Acrylate und Methacrylate sind beispielsweise erhältlich bei der Firma Elf Atochem, D-40401 Düsseldorf, der Firma Röhm, Darmstadt und der Firma Servo, 7490 AA Delden (Niederlande). Alle erwähnten mehrfach funktionellen Amine und Epoxyverbindungen sind kommerziell verfügbar, so z. B. bei der Firma UPPC, D-88487 Miettingen-Baltringen.

- 5 Als thermische Initiatoren kommen handelsübliche organische Peroxide, aber auch anorganische Peroxide und Diazoverbindungen in Frage.

Beispiele für solche Peroxide sind Diacetylperoxide wie Acetyl-cyclohexan-sulfonylperoxid, Bis (2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisooctanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Diacetylperoxid und Dibenzoylperoxid; Peroxy-Dicarbonate (z. B. Diisopropylperoxydicarbonat, Di-nbutylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat), Alkylperester (z. B. Cumylpermeodecanat, t-Butylpermeodecanat, t-Amylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutyrate, t-Butylperbenzoat), Dialkylperoxide (z. B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, Di(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid oder 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-di-t-butylperoxid), Perketale (z. B. 1,1'-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methylthylketonperoxid oder Acetylacetonperoxid), Alkylhydroperoxide (z. B. Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid), Azoverbindungen (z. B. 4,4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonsäurenitril), 2,2'-Azobis(isobuttersäureamidin) dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(isobuttersäurenitril) oder Persulfate wie Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azo-bis(isobuttersäurenitril).

- Die genannten Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim.  
 20 Einsatzgebiete der beschriebenen Erfindung sind in erster Linie wässrige Lacke und Druckfarben. Hier sorgt das beschriebene Verfahren für eine brillante Optik der Effektpigmente bei gleichzeitig guter Haftung (Gitterschnitt, Tesatest) und mechanischer Stabilität (Steinschlagtest). Die gute Haftung der Beschichtung bleibt auch bei der Einwirkung von aggressiven Medien wie Kondenswasser erhalten (z. B. Schwitzwassertest nach DIN 50 017). Auch in Pulverlacken und Kunststoffen verbessert die Erfindung den Verbund der Pigmente mit dem umgebenden Medium und damit die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Beschichtungssystems.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, auf dem Ausgangspigment eine Schicht vorzusehen, die nebeneinander eins oder mehrere der eingangs erwähnten hydrophobierenden Alkylsilane (z. B. in der EP 0 634 459 A2 beschrieben) und wenigstens eins der hier beschriebenen reaktiven Orientierungshilfsmittel enthält. Je nach den speziellen Anforderungen an das Pigment kann der Anteil des hier beschriebenen Oberflächenmodifizierungsmittels in dieser Schicht grundsätzlich zwischen 10% und 100% betragen. Besonders bevorzugt ist es aber wenn der Anteil 10, 30, 50, 75 oder 100% beträgt, da hierdurch eine Abstufung der wirkenden Bindungskräfte erhalten wird, die den häufigsten Anforderungen in der Praxis gerecht wird. Hierdurch wird sowohl eine verbesserte und entsprechend dem Gehalt an reaktiven Orientierungshilfsmittel stärkere Orientierung der Pigmente im Lack als auch eine verstärkte Einbindung im ausgehärteten Lackfilm erreicht.

- Allgemein ist zu erwähnen, daß die mit einer Schicht aus einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel beschichteten erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente sich deutlich leichter dispergieren lassen als beispielsweise chromatierte Aluminium-Typen (z. B. Hydrolux-Typen, Eckart-Werke). Das Dispergieren von Al-Pigmenten ist ein kritischer Schritt, da durch das Einbringen von hohen Scherenergien die Al-Flakes mechanisch geschädigt werden können. Lackfilme mit diesen geschädigten Pigmenten zeigen ein unerwünschtes "vergrautes" Aussehen (der metallische Glanz dieser Beschichtungen läßt deutlich nach).

40 Farben und Druckfarben, die plättchenförmige Pigmente enthalten, sind insofern problematisch in der Handhabung, als die Pigmente infolge ihrer Größe und Dichte im Vergleich zum sie umgebenden Medium sich leicht absetzen und dann zu einem festen Sedimentkuchen zusammenbacken können. Dies gilt hauptsächlich für mineralische und oxidische Effektpigmente. Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen Pigmente setzen sich im Vergleich zum nicht beschichteten Ausgangsmaterial in einem Lack nicht so leicht als Bodensatz ab, bzw. sind nach Sedimentation deutlich leichter wieder redispersierbar.

- 50 Oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente mit verbessertem Absetz- und Aufrührverhalten wurden bereits beschrieben. In der EP 0 515 928 wird die Beschichtung von Pigmenten mit einem Polyacrylat oder Polymethacrylat bzw. deren Salzen erwähnt. Es werden keine genaueren Angaben zu den eingesetzten Polyacrylaten gemacht, so daß auch der strukturelle Aufbau der Beschichtung unbekannt ist. Diese Beschichtung trägt auch nicht zur Verbesserung der Orientierung und damit den optischen Eigenschaften der Pigmente bei; auch kann diese Beschichtung keinen Beitrag zu einer Steuerung des Benetzungsverhaltens bzw. zu einer verbesserten Haftung leisten.

In der EP 0 523 357 werden plättchenförmige Substrate beschrieben, die zur Verbesserung des Absetz- und Aufrührverhaltens mit einem Modifizierungsreagenz bestehend aus Bindemittel und faserförmigen Partikeln beschichtet sind. Die Fasern verhindern, daß sich die beschichteten Substrate auf Grund der sterischen Abstoßung aufeinanderlegen und damit eine starke Adhäsion aufeinander ausüben können. Die Fasern sind/werden jedoch nicht chemisch fest auf der Pigmentoberfläche bzw. im Bindemittelmedium verankert, so daß die Fasern sich ablösen können und die Rheologie des Lacks bzw. der Druckfarbe negativ beeinflussen können.

- 55 In der PCT WO 96/32446 werden verschiedene Epoxidgruppen aufweisende Verbindungen beschrieben, die zusammen das Absetzverhalten und auch die Bewitterung von plättchenförmigen Pigmenten verbessern sollen. Da nur gleichartige Reaktivgruppen vorhanden sind, ist ein gezielter und gerichteter Aufbau eines reaktiven Orientierungshilfsmittels auf der Pigmentoberfläche nicht möglich.

65 Passivierte Al-Pigmente für den Einsatz in wässrigen Basislacken (EP 0 259 592) werden unter anderem als wässrige Pigmentpasten hergestellt. Die Lagerstabilität solcher nach EP 0 259 592 hergestellten Pasten ist zeitlich stark limitiert, da trotz Passivierung die stark exotherme Reaktion von Wasser mit Aluminium unter Bildung von Wasserstoff nicht ganz gestoppt werden kann. Die beschriebenen modifizierten neuen Pigmenttypen auf Aluminiumbasis zeigen gegenüber passivierten chromatierten Aluminium-Typen (Hydrolux-Typen, Eckart-Werke) deutlich verlängerte Lagerstabilitäten.

Tabelle 1 vergleicht die anwendungstechnischen Eigenschaften verschiedener beschichteter Aluminiumpigmente (Feinheit  $D_{50} = 18-20 \mu m$ ) in einem handelsüblichen wässrigen Lacksystem. Es zeigt sich deutlich, daß die  $SiO_2$ -be-

# DE 198 20 112 A 1

schichtete und mit den beschriebenen Haftvermittlern oberflächenmodifizierte Pigmentqualität V2521 das Eigenschaftsprofil handelsüblicher chromatisierter Typen (Hydrolux 8154, Eckart-Werke) mindestens erreicht und teilweise sogar übertrifft. Bei der Type V2421 handelt es sich um SiO<sub>2</sub>-beschichtete Pigmente, die mit Alkylsilanen modifiziert sind, während das am Markt erhältliche PCR 8154 (Eckart-Werke) mit reinem SiO<sub>2</sub> beschichtet ist.

Tabelle 1

ME-Werte, Schwitzwassertest und Steinschlagtest beschichteter Aluminiumpigmente.  
Schichtaufbau: Phosphatisiertes Stahlblech, KTL, Füller, handelsüblicher Wasserbasislack auf Polyurethan /-Polyacrylatbasis, 1K-High-Solid-Klarlack.

Type <sup>1</sup>	ME-Wert <sup>2</sup>	Gitterschnitt Gtc <sup>3</sup>	Steinschlagtest <sup>4</sup>
PCR 8154	284	-	-
Hydrolux 8154	400	+	+
V2421	414	-	-
V2521	383	+/++	+/++

- = nicht ausreichend  
+ = gut  
++ = sehr gut

<sup>1</sup> Ausführliche Beschreibung im Text

<sup>2</sup> Messung mit Goniophotometer GP 3 (Fa. Zeiss), typische Werte

<sup>3</sup> Prüfung unmittelbar nach einem Schwitzwassertest gemäß DIN 50 017.

<sup>4</sup> 450 g Stahlkugeln (Ø 3 - 5 mm) werden in einem senkrechten Rohr (6 m Länge) im freien Fall beschleunigt und treffen am Rohrende auf das wie beschrieben lackierte Blech.

## Beispiel 1

100 g beschichtetes Aluminiumpigment (z. B. PCR 8154, Eckart-Werke) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten wird 1 g 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 30 mg α,α'-Azobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 4 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min).

Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

## Beispiel 2

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Statt 2,34 g Triethylamin werden 1,17 g Ethylendiamin verwendet.

# DE 198 20 112 A 1

## Beispiel 3

100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z. B. Flonac MI 11, Eckart-Werke) werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Als Base werden 26 ml 1 N KOH verwendet.

## Beispiel 4

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Statt 1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wird 1 g Vinyltrimethoxysilan verwendet.

## Beispiel 5

100 g oxidiertes Aluminiumpigment (z. B. gemäß PCT/DE96/00890) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten werden 2 g Urethanmethacrylataalkoxysilan (H. Wolter et al., Polymer & Materials Research Symposium 1993, Bayreuth, S. 14-17) zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 50 mg  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 6 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

## Beispiel 6

Wie Beispiel 5, jedoch werden statt Urethanmethacrylataalkoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat (siehe Beispiel 5) 3 g des Adduktes von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan an Trimethylolpropantrimethacrylat (H. Wolter et al., Mat. Res. Soc. Symp Proc. Vol. 271, S. 719, 1992) verwendet.

## Beispiel 7

Wie Beispiel 6, jedoch unter Verwendung eines marktüblichen Trialkoxysilyl-substituierten Polyethylenimins.

## Beispiel 8

Wie Beispiel 6, aber unter Zusatz eines handelsüblichen Polyethylen/Acrylsäure-Copolymeren.

## Beispiel 9

Wie Beispiel 1, wobei jedoch eine Mischung aus 1 g 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und 1 g Hexadecyltrimethoxysilan anstelle von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat verwendet wird.

## Beispiel 10

Wie Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z. B. Flonac MI 11, Eckart-Werke).

## Patentansprüche

1. Mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppe aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.
2. Effektpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenmodifizierungsmittel in monomerer oder polymerer Form vorliegt.
3. Effektpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenmodifizierungsmittel über eine Reaktion der wenigstens einen funktionellen Gruppe aus  $(\text{RO})_3\text{Si-}$ ,  $(\text{RO})_2\text{RSi-}$ ,  $\text{R}_{(3-x)}\text{X}_x\text{Si-}$ ,  $0 = \text{P}(\text{OR})_x(\text{OH})_y\text{-O}_w$ , worin innerhalb einer funktionellen Gruppe R gleich oder unterschiedlich sein kann und jeweils  $\text{C}_6\text{H}_m$  darstellt, wobei  $n = 1-30$ ,  $m = 3-61$ ,  $z = 1-3$  und worin  $\text{X} = \text{Cl}$ , Br sowie  $x = 0-2$ ,  $y = 0-2$  und  $x + y = 2$  und  $w = 0$  oder 1, chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.
4. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Spacer aus Alkylketten, Silanen, Siloxanen, Polyethern, Thioethern oder Urethanen bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen mit der allgemeinen Formel  $(\text{C}_n\text{Si})_m\text{H}_m(\text{N},\text{O},\text{S})_x$  mit  $n = 0-50$ ,  $m = 0-100$  und  $x = 0-50$  besteht.
5. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei wenigstens einer weiteren vorhandenen funktionellen Gruppe um ein Acrylat, Methacrylat, Isocyanat, eine Vinylverbindungen, Amino-Gruppe, Cyanogruppe, Epoxygruppe oder Hydroxygruppe handelt.
6. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Effektpigment aus der

# DE 198 20 112 A 1

Gruppe Aluminium, Kupfer, Zink, Goldbronze, Titan, Zirkonium, Zinn, Eisen, Stahl und/oder Legierungen von diesen, Glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder Glimmer oder Mehrschichtpigmenten oder Perlglanzpigmenten oder Mischungen hiervon ausgewählt ist.

7. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Effektpigment mit einer Schicht aus einem oder mehreren Metalloxiden/(en) aus der Gruppe Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Eisenoxid und/oder organischen Polymeren, wie Acrylat, Methacrylat, etc. belegt ist. 5

8. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel ein Alkylsilan in derselben Schicht vorliegt.

9. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Oberflächenmodifizierungsmittel in der Schicht in einem Anteil von 10 bis 100% enthalten ist, wobei Anteile von 10, 30, 50, 75 und 100% bevorzugt sind. 10

10. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspigment erwärmt wird, mit einer Lösung einer Base in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel versetzt wird, das Oberflächenmodifizierungsmittel zugegeben und nach 15 Minuten bis 24 Stunden abgekühlt und abgesaugt wird und der erhaltene Filterkuchen dann bei ca. 60 bis 130°C im Vakuum getrocknet wird. 15

11. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenmodifizierungsmittel durch chemische Reaktion aus geeigneten Komponenten direkt auf der Oberfläche des Ausgangspigments erzeugt wird.

12. Verwendung eines mit Orientierungshilfsmitteln beschichteten Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Farben, Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, und Kunststoffen, zur Einfärbung von Keramiken sowie in kosmetischen Zubereitungen und Schreib-, Mal- und Zeichenstiften. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65